

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-268940

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl.

C04B 24/26
// C04B103:30

(21)Application number : 10-370382

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1998

(72)Inventor : YAMASHITA AKIHIKO
HIRATA TAKESHI
YUASA TSUTOMU
NIWA HIROKAZU

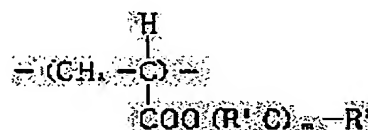
(30)Priority

Priority number : 10 10048 Priority date : 22.01.1998 Priority country : JP

(54) CEMENT ADMIXTURE AND CEMENT COMPOSITION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cement admixture capable of decreasing slump loss at a high temperature, and increase of the adding amount at a low temperature, and having small temperature dependence of water-reducing properties by using a copolymer salt obtained by neutralizing a copolymer containing an oxyalkylene group with an alkaline material as an essential component.

SOLUTION: This cement admixture consists essentially of (A) a polymer consisting essentially of a constituent unit of formula I and/or a salt of the polymer obtained by neutralizing the component A with an alkaline material, and (B) a polymer consisting essentially of a constituent unit of formula II [R1O and R3O are each a mixture of one or more kinds of 2-18C oxyalkylenes, with the proviso that in a case of two or more kinds, the oxyalkylenes can be added to each other to form a block or random shape; (m) and (n) are each an average number of added mols of oxyalkylene and ≥ 1 ; R2 and R4 are each a 1-30C hydrocarbon] and or a salt of the polymer obtained by neutralizing the component B with the alkaline material, and further contains ≤ 60 wt.% constituent unit of formula III (R5 to R7 are each H, methyl or the like) besides the components A and B.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

08.07.1999

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

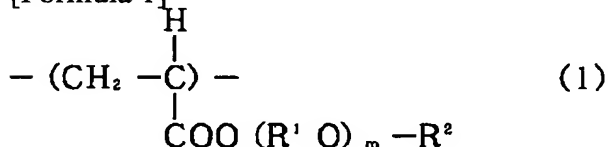
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

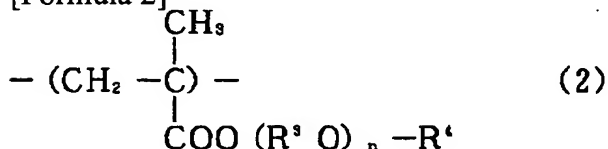
[Claim(s)]

[Claim 1] The polymer salt which neutralized further the polymer (A) which includes the configuration unit (I) expressed with the following general formula (1) as an indispensable configuration unit, and/or said polymer (A) with the alkaline substance, and was obtained (AA), Cement admixture which uses as an indispensable component the polymer salt (BB) which neutralized further the polymer (B) which includes the configuration unit (II) expressed with the following general formula (2) as an indispensable configuration unit, and/or said polymer (B) with the alkaline substance, and was obtained.

[Formula 1]



[Formula 2]



(However, R¹ O and R³ O express one sort or two sorts or more of mixture of the oxy-alkylene group of carbon numbers 2-18 among a formula.) even if it has added in the shape of a block in the case of two or more sorts -- the shape of random -- adding -- **** -- m and n -- the number of average addition mols of an oxy-alkylene group -- it is -- one or more positive numbers -- expressing -- R² And R⁴ The hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-30 is expressed.

[Claim 2] Cement admixture according to claim 1 with which said polymer (A) contains further the configuration unit (III) expressed with the following general formula (3).

[Formula 3]



(However, R⁵, R⁶, and R⁷ express a hydrogen atom, a methyl group, or (CH₂) a p COOX radical independently among a formula, respectively, X expresses a hydrogen atom, univalent metal, a divalent metal, ammonium, or an organic amine radical, and p may form the anhydride, when the integer of 0-2 is expressed and two COOX radicals exist.)

[Claim 3] Cement admixture according to claim 1 or 2 with which said polymer (B) contains further the

configuration unit (III) expressed with the following general formula (3).

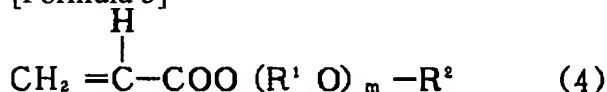
[Formula 4]



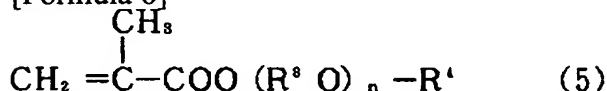
(However, R5, R6, and R7 express a hydrogen atom, a methyl group, or (CH2) a p COOX radical independently among a formula, respectively, X expresses a hydrogen atom, univalent metal, a divalent metal, ammonium, or an organic amine radical, and p may form the anhydride, when the integer of 0-2 is expressed and two COOX radicals exist.)

[Claim 4] The polymer salt which neutralized further the polymer (C) obtained by carrying out the polymerization of the monomer component (X) which contains the monomer (a) expressed with the following general formula (4) as an indispensable component, and/or said polymer (C) with the alkaline substance, and was obtained (CC), Cement admixture which uses as an indispensable component the polymer salt (DD) which neutralized further the polymer (D) obtained by carrying out the polymerization of the monomer component (Y) which contains the monomer (b) expressed with the following general formula (5) as an indispensable component, and/or said polymer (D) with the alkaline substance, and was obtained.

[Formula 5]



[Formula 6]



(However, R1 O and R3 O express one sort or two sorts or more of mixture of the oxy-alkylene group of carbon numbers 2-18 among a formula.) even if it has added in the shape of a block in the case of two or more sorts -- the shape of random -- adding -- **** -- m and n -- the number of average addition mols of an oxy-alkylene group -- it is -- one or more positive numbers -- expressing -- R2 And R4 The hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-30 is expressed.

[Claim 5] Cement admixture according to claim 4 with which said monomer component (X) contains an unsaturated-carboxylic-acid system monomer (c) further.

[Claim 6] Cement admixture according to claim 4 or 5 with which said monomer component (Y) contains an unsaturated-carboxylic-acid system monomer (c) further.

[Claim 7] The cement constituent which contains the cement admixture and water of a publication in either to cement and claims 1-6 as an indispensable component.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] This invention relates to cement admixture and a cement constituent. It is related with the cement admixture and the cement constituent which discover the fluidity which was excellent in the flow holdout at the time of the elevated temperature of cement paste, mortar, or concrete, and was excellent in more detail also at the time of low temperature.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] Since early degradation of the concrete structure social-problem-ized in 1981, technological innovation to the cement admixture with which reducing the water content per unit volume of concrete in concrete, and raising the workability and endurance has great effect on the quality of a cement compound and the engine performance while having asked strongly has been performed briskly.

[0003] After manufacturing in the plant the fluid (henceforth a "slump") low freshly mixed concrete which added the AE agent or the AE water-reducing agent and carrying it to a placing site by the ready-mixed-concrete vehicle as conventional technique, this was made to add and fluidize a plasticizer and the fluidization method of construction which raises a slump to a predetermined value was taken.

However, there were many problems, such as a remarkable fall (henceforth "slump loss") of the whereabouts of the responsibility for the environmental problem of the noise and exhaust gas which occur in case a plasticizer is added to concrete and stirring mixing is carried out by the ready-mixed-concrete vehicle, and the quality of the obtained superplasticized concrete, and the slump of superplasticized concrete with the passage of time, in this method of construction.

[0004] Then, the so-called development of the high-performance AE water-reducing agent which can be added in a ready-mixed-concrete plant is performed energetically. However, the present condition is fully being unable to finishing stopping slump loss under the severe service condition of conveying the obtained freshly mixed concrete to a remote place at summer. On the other hand in the winter season to which temperature falls, the addition of a water reducing agent required in order for the water reducing engine performance to fall and to acquire a predetermined fluidity increases, and there is a problem in respect of quality control of concrete.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the Invention] As stated above, the cement admixture of this invention is effective in mortar and concrete of which dispersibility ability with it is demonstrated, and the temperature dependence of the water reducing agent performance in which there are few increments in an addition is small, it has the outstanding dispersibility ability, and high fluidities, such as hi-performance concrete, are required. [there is little slump loss at the time of an elevated temperature, and sufficient at the time of low temperature]

[0068] Since the cement constituent of this invention contains the above-mentioned cement admixture, it shows a high flow value and has the outstanding fluidity.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention has the slump loss at the time of an elevated temperature in offering the small cement admixture and the cement constituent of temperature dependence of the water reducing engine performance that there are few increments in an addition at the time of low temperature, few.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-268940

(43)公開日 平成11年(1999)10月5日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 4 B 24/26

C 0 4 B 24/26

F

E

// C 0 4 B 103:30

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平10-370382

(22)出願日 平成10年(1998)12月25日

(31)優先権主張番号 特願平10-10048

(32)優先日 平10(1998)1月22日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 山下 明彦

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72)発明者 枚田 健

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72)発明者 湯浅 務

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74)代理人 弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

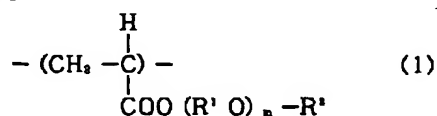
(54)【発明の名称】 セメント混和剤およびセメント組成物

(57)【要約】

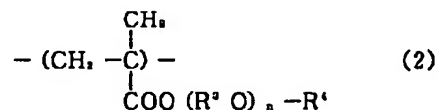
【課題】 高温時のスランプロスが少なく、かつ低温時の添加量増加が少ないという減水性能の温度依存性が小さいセメント混和剤およびセメント組成物を提供する。

【解決手段】 セメント混和剤は、下記の一般式(1)で表される構成単位(I)を必須の構成単位として含む重合体(A)および/または前記重合体(A)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた重合体塩(AA)と、下記の一般式(2)で表される構成単位(II)を必須の構成単位として含む重合体(B)および/または前記重合体(B)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた重合体塩(BB)とを必須成分とする。

【化1】



【化2】

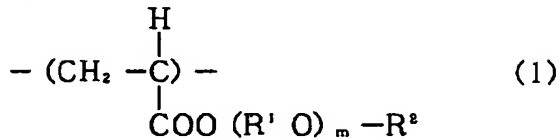


【特許請求の範囲】

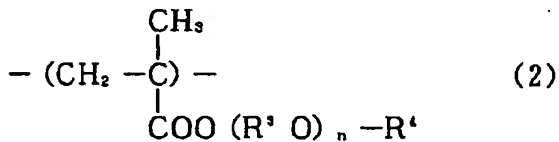
【請求項1】下記的一般式(1)で表される構成単位(I)を必須の構成単位として含む重合体(A)および/または前記重合体(A)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた重合体塩(AA)と、下記的一般式

(2)で表される構成単位(II)を必須の構成単位として含む重合体(B)および/または前記重合体(B)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた重合体塩(BB)とを必須成分とする、セメント混和剤。

【化1】



【化2】



(但し、式中、 $\text{R}^1 \text{O}$ 及び $\text{R}^3 \text{O}$ は炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 m 及び n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1以上の正数を表わし、 R^2 及び R^4 は炭素原子数1~30の炭化水素基を表わす。)

【請求項2】前記重合体(A)が下記的一般式(3)で表される構成単位(III)をさらに含有する、請求項1に記載のセメント混和剤。

【化3】



(但し、式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立に水素原子、メチル基または $(\text{CH}_2)_p$ 、 COOX 基を表わし、 X は水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わし、 p は0~2の整数を表わし、 COOX 基が2個存在する場合は、無水物を形成していても良い。)

【請求項3】前記重合体(B)が下記的一般式(3)で表される構成単位(III)をさらに含有する、請求項1または2に記載のセメント混和剤。

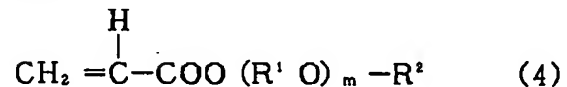
【化4】



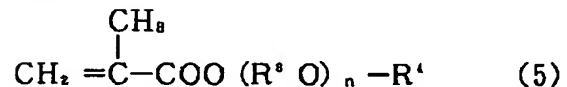
(但し、式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立に水素原子、メチル基または $(\text{CH}_2)_p$ 、 COOX 基を表わし、 X は水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わし、 p は0~2の整数を表わし、 COOX 基が2個存在する場合は、無水物を形成していても良い。)

【請求項4】下記的一般式(4)で表わされる単量体(a)を必須成分として含む単量体成分(X)を重合して得られる重合体(C)および/または前記重合体(C)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた重合体塩(CC)と、下記的一般式(5)で表わされる単量体(b)を必須成分として含む単量体成分(Y)を重合して得られる重合体(D)および/または前記重合体(D)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた重合体塩(DD)とを必須成分とする、セメント混和剤。

【化5】



【化6】



(但し、式中、 $\text{R}^1 \text{O}$ および $\text{R}^3 \text{O}$ は炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 m および n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1以上の正数を表わし、 R^2 および R^4 は炭素原子数1~30の炭化水素基を表わす。)

【請求項5】前記単量体成分(X)が不飽和カルボン酸系単量体(c)をさらに含有する、請求項4に記載のセメント混和剤。

【請求項6】前記単量体成分(Y)が不飽和カルボン酸系単量体(c)をさらに含有する、請求項4または5に記載のセメント混和剤。

【請求項7】セメント、請求項1から6までのいずれかに記載のセメント混和剤および水を必須成分として含む、セメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セメント混和剤およびセメント組成物に関する。さらに詳しくは、セメントペースト、モルタル、あるいはコンクリートの高温時の流動保持性に優れ、かつ低温時にも優れた流動性を発

現するセメント混和剤およびセメント組成物に関する。
【0002】

【従来の技術】1981年にコンクリート構造物の早期劣化が社会問題化して以来、コンクリート中の単位水量を減らしてその施工性と耐久性を向上させることが強く求められてきた中で、セメント配合物の品質、性能に多大なる影響を与えるセメント混和剤に対する技術革新が盛んに行われている。

【0003】従来の手法としては、AE剤もしくはAE減水剤を添加した流動性（以下「スランプ」という。）の低い生コンクリートをプラントで製造し、生コン車で打設現場まで運搬した後、これに流動化剤を添加して流動化させ、スランプを所定の値まで高める流動化工法がとられていた。しかしながら、この工法には、生コン車で流動化剤をコンクリートに添加して攪拌混合する際に発生する騒音及び排気ガスの環境問題、得られた流動化コンクリートの品質の責任の所在、流動化コンクリートのスランプの著しい経時低下（以下、「スランプロス」という。）、等の諸問題があった。

【0004】そこで、生コンプラントで添加できるいわゆる高性能AE減水剤の開発が精力的に行なわれている。しかしながら、得られた生コンクリートを夏場に遠隔地へ搬送する等の過酷な使用条件下においては、スランプロスを十分に抑えきれない場合があるのが現状である。一方、温度の低下する冬場においては、減水性能が低下して所定の流動性を得るために必要な減水剤の添加量が増加してしまい、コンクリートの品質管理の面で問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、高温時のスランプロスが少なく、かつ低温時の添加量増加が少ないという減水性能の温度依存性の小さいセメント混和剤およびセメント組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】従来、（メタ）アクリル酸のポリアルキレングリコール系エステルおよび不飽和カルボン酸を共重合させた共重合体を含むセメント混和剤が、特開平8-268741号公報、特開平8-053522号公報、特開平7-247150号公報、特開平6-092703号公報、特開平6-144906号公報に開示されている。これらはいずれも、構造につき工夫した共重合体を提案しているが、共重合体のブレンド品ではない。

【0007】近年、セメント混和剤に対するユーザーの要求特性は様々となってきており、これらの諸要求を満足させるためには、1つの共重合体に種々の性能を持たせる方法では、種々な要求に応じた性能の共重合体を多数用意する必要がある、高価につく。そこで、本発明者は個々のには単一の性能を持った共重合体をブレンドし

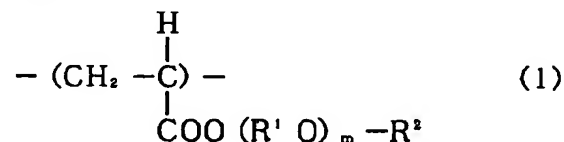
て用いることを考えた。このようにすれば、混合割合を変えることで、ユーザーの各社要求に容易に応えることができるからである。特開平9-040446号公報には、ポリアルキレングリコール鎖の長さがそれぞれ異なるポリアルキレングリコール系エステルを共重合させた2種類の重合体を準備し、これらの重合体の配合比率を変化させるセメント混和剤が、開示されている。しかしながら、ここで用いられている重合体は、いずれも、そのポリアルキレングリコール鎖の末端に水酸基を有するため、ゲル化し易く、工業的に製造するのは困難である。仮に、実験室でこれらの共重合体を製造できたとして、セメント混和剤として用いても、ゲル化を防止するための連鎖移動剤を多量に添加する必要があり、減水性能が著しく低下するので、上記セメント混和剤は本発明の課題を解決するものではなかった。

【0008】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を行った。そして、アクリル酸のポリアルキレングリコール系エステルとして、そのポリアルキレングリコール鎖の末端を、炭素原子数1～30の炭化水素基とした特定の単量体を含む単量体成分を重合して得られる重合体と、メタクリル酸のポリアルキレングリコール系エステルとして、そのポリアルキレングリコール鎖の末端を、同様に、炭素原子数1～30の炭化水素基とした特定の単量体を含む単量体成分を重合して得られる重合体とを含むセメント混和剤であれば、高温でのスランプロスを抑制し、かつ、低温での添加量を少なくするという減水性能の温度依存性を小さくすることができることと、さらに末端が炭化水素基であるため、ゲル化が生じにくいことを見出し、本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明にかかるセメント混和剤は、下記の一般式（1）で表される構成単位（I）を必須の構成単位として含む重合体（A）および／または前記重合体（A）をさらにアルカリ性物質で中和して得られた重合体塩（AA）と、下記の一般式（2）で表される構成単位（II）を必須の構成単位として含む重合体（B）および／または前記重合体（B）をさらにアルカリ性物質で中和して得られた重合体塩（BB）とを必須成分とする。

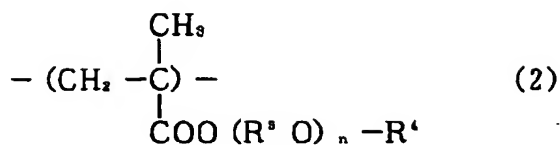
【0010】

【化7】



【0011】

【化8】



【0012】(但し、式中、 R^1O 及び R^3O は炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 m 及び n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1以上の正数を表わし、 R^2 及び R^4 は炭素原子数1～30の炭化水素基を表わす。)

前記重合体(A)および/または重合体(B)が下記の一般式(3)で表される構成単位(III)をさらに含有すると、好ましい。

【0013】

【化9】

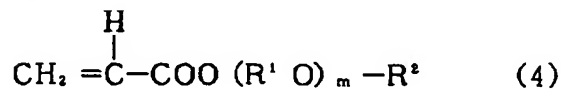


【0014】(但し、式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立に水素原子、メチル基または $(\text{CH}_2)_p$ 、 COOX 基を表わし、 X は水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わし、 p は0～2の整数を表わし、 COOX 基が2個存在する場合は、無水物を形成していても良い。)

本発明にかかる別のセメント混和剤は、下記の一般式(4)で表わされる単量体(a)を必須成分として含む単量体成分(X)を重合して得られる重合体(C)および/または前記重合体(C)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた重合体塩(CC)と、下記の一般式(5)で表わされる単量体(b)を必須成分として含む単量体成分(Y)を重合して得られる重合体(D)および/または前記重合体(D)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた重合体塩(DD)とを必須成分とする。

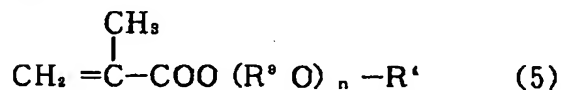
【0015】

【化10】



【0016】

【化11】



【0017】(但し、式中、 R^1O および R^3O は炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上

の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 m および n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1以上の正数を表わし、 R^2 および R^4 は炭素原子数1～30の炭化水素基を表わす。)

前記単量体成分(X)および/または単量体成分(Y)が、不飽和カルボン酸系単量体(c)をさらに含有すると、好ましい。

【0018】本発明にかかるセメント組成物は、セメント、上記セメント混和剤および水を必須成分として含む。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明にかかるセメント混和剤およびセメント組成物を詳しく説明する。

〔セメント混和剤〕本発明のセメント混和剤は、重合体(A)及び/またはこの重合体(A)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた重合体塩(AA)と、重合体(B)及び/またはこの重合体(B)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた重合体塩(BB)とを必須成分とする。なお、重合体塩(AA)は、重合体(A)が酸性基を有するときに、この酸性基がアルカリ性物質で中和された塩であり、重合体塩(BB)は、重合体(B)が酸性基を有するときに、この酸性基がアルカリ性物質で中和された塩である。

【0020】重合体(A)は、前記一般式(1)で示される構成単位(I)を必須の構成単位として含む重合体である。重合体(A)は、前記一般式(3)で表される構成単位(III)をさらに必須の構成単位として含むと好ましく、後述の単量体(d)に由来する構成単位(IV)を含むものでもよい。構成単位(III)の含有量は、重合体(A)全体の60重量%以下が好ましく、40重量%以下がより好ましく、30重量%以下がさらに好ましく、25重量%以下が最も好ましい。重合体(A)中の構成単位(III)としては、後述のアクリル酸系単量体に由来する構成単位を必須とするものが好ましい。

【0021】重合体(B)は、前記一般式(2)で示される構成単位(II)を必須の構成単位として含む重合体である。重合体(B)は、前記一般式(3)で表される構成単位(III)をさらに必須の構成単位として含むと好ましく、後述の単量体(d)に由来する構成単位(IV)を含むものでもよい。構成単位(III)の含有量は、重合体(B)全体の60重量%以下が好ましく、40重量%以下がより好ましく、30重量%以下がさらに好ましく、25重量%以下が最も好ましい。重合体(B)中の構成単位(III)としては、後述のアクリル酸系単量体に由来する構成単位を必須とするものが好ましい。

【0022】重合体(A)が構成単位(I)のみを含む重合体で、かつ、重合体(B)が構成単位(II)のみ

を含む重合体であってもよいが、重合体(A)が構成単位(I)のみからなる重合体で、かつ、重合体(B)が構成単位(II)および構成単位(III)を必須とする重合体であると好ましい。重合体(A)が構成単位(I)および構成単位(III)を必須とする重合体で、かつ、重合体(B)が構成単位(II)および構成単位(III)を必須とする重合体であるとより好ましい。

【0023】重合体(A)を構成する各構成単位の比率は、構成単位(I)を必須するものであれば、特に限定はなく、構成単位(I)/構成単位(III)/構成単位(IV)=1~99/1~99/0~70(重量%)の範囲が適当であるが、構成単位(I)/構成単位(III)/構成単位(IV)=5~99/1~60/0~50(重量%)の範囲が好ましく、構成単位(I)/構成単位(III)/構成単位(IV)=20~98/2~40/0~40(重量%)の範囲がより好ましく、構成単位(I)/構成単位(III)/構成単位(IV)=40~97/3~30/0~30(重量%)の範囲がさらに好ましく、構成単位(I)/構成単位(III)/構成単位(IV)=45~97/3~25/0~30(重量%)の範囲が最も好ましい(但し、構成単位(I)、構成単位(III)および構成単位(IV)の合計は100重量%である。)

【0024】重合体(B)を構成する各構成単位の比率は、構成単位(II)を必須するものであれば、特に限定はなく、構成単位(II)/構成単位(III)/構成単位(IV)=1~99/1~99/0~70(重量%)の範囲が適当であるが、構成単位(II)/構成単位(III)/構成単位(IV)=5~99/1~60/0~50(重量%)の範囲が好ましく、構成単位(II)/構成単位(III)/構成単位(IV)=20~98/2~40/0~40(重量%)の範囲がより好ましく、構成単位(II)/構成単位(III)/構成単位(IV)=40~97/3~30/0~30(重量%)の範囲がさらに好ましく、構成単位(II)/構成単位(III)/構成単位(IV)=45~97/3~25/0~30(重量%)の範囲が最も好ましい(但し、構成単位(II)、構成単位(III)および構成単位(IV)の合計は100重量%である。)

【0025】重合体(A)は、たとえば、構成単位(I)を与える単量体(たとえば、後述の単量体(a))を必須成分として含む単量体成分(たとえば、後述の単量体成分(X))を重合して製造することができる。この単量体成分は、構成単位(III)を与える単量体(たとえば、後述の単量体(c))をさらに含むと好ましく、構成単位(IV)を与える単量体(たとえば、後述の単量体(d))をさらに含むものでもよい。また、重合体(A)は、アクリル酸を必須成分として含む単量体成分を重合して得られる重合体のカルボキシル

基の少なくとも1部に対して、ポリアルキレングリコール類を直接エステル化して製造してもよい。

【0026】重合体(B)は、たとえば、構成単位(II)を与える単量体(たとえば、後述の単量体(b))を必須成分として含む単量体成分(たとえば、後述の単量体成分(Y))を重合して製造することができる。この単量体成分は、構成単位(III)を与える単量体(たとえば、後述の単量体(c))をさらに含むと好ましく、構成単位(IV)を与える単量体(たとえば、後述の単量体(d))をさらに含むものでもよい。また、重合体(B)は、メタクリル酸を必須成分として含む単量体成分を重合して得られる重合体のカルボキシル基の少なくとも1部に対して、ポリアルキレングリコール類を直接エステル化して製造してもよい。

【0027】本発明の別のセメント混和剤は、重合体(C)及び/又はこの重合体(C)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた重合体塩(CC)と、重合体(D)及び/又はこの重合体(D)をさらにアルカリ性物質で中和して得られた重合体塩(DD)とを必須成分とする。なお、重合体塩(CC)は、重合体(C)が酸性基を有するときに、この酸性基がアルカリ性物質で中和された塩であり、重合体塩(DD)は、重合体(D)が酸性基を有するときに、この酸性基がアルカリ性物質で中和された塩である。

【0028】重合体(C)は、前記の一般式(4)で表わされる単量体(a)を必須成分として含む単量体成分(X)を重合して得られる重合体である。単量体成分(X)は、単量体(a)以外に、後述の不飽和カルボン酸系単量体(c)をさらに含むと好ましく、これらの単量体と重合可能な単量体(d)を重合成分としてさらに含むことができる。不飽和カルボン酸系単量体(c)の含有量は、単量体成分(X)全体の60重量%以下が好ましく、40重量%以下がより好ましく、30重量%以下がさらに好ましく、25重量%以下が最も好ましい。単量体成分(X)中の不飽和カルボン酸系単量体(c)としては、後述のアクリル酸系単量体を必須とするものが好ましい。

【0029】重合体(D)は、前記の一般式(5)で表わされる単量体(b)を必須成分として含む単量体成分(Y)を重合して得られる重合体である。単量体成分(Y)は、単量体(b)以外に、後述の不飽和カルボン酸系単量体(c)をさらに含むと好ましく、これらの単量体と重合可能な単量体(d)を重合成分としてさらに含むことができる。不飽和カルボン酸系単量体(c)の含有量は、単量体成分(Y)全体の60重量%以下が好ましく、40重量%以下がより好ましく、30重量%以下がさらに好ましく、25重量%以下が最も好ましい。単量体成分(Y)中の不飽和カルボン酸系単量体(c)としては、後述のアクリル酸系単量体を必須とするものが好ましい。

【0030】重合体(C)が単量体(a)のみを含む単量体成分(X)から得られる重合体で、かつ、重合体(D)が単量体(b)のみを含む単量体成分(Y)から得られる重合体であってもよいが、重合体(C)が単量体(a)のみを含む単量体成分(X)から得られる重合体で、かつ、重合体(D)が単量体(b)および単量体(c)を必須とする単量体成分(Y)から得られる重合体であると好ましい。重合体(C)が単量体(a)および単量体(c)を必須とする単量体成分(X)から得られる重合体で、かつ、重合体(D)が単量体(b)および単量体(c)を必須とする単量体成分(Y)から得られる重合体であるとより好ましい。

【0031】一般式(1)、(2)、(4)及び(5)において、 R^1 O及び R^3 Oは炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良い。m及びnはオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1以上の正数を表わす。 R^2 及び R^4 は、炭素原子数1~30のアルキル基、炭素原子数6~30のフェニル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキル基、(アルキル)フェニル基で置換されたフェニル基、ナフチル基等のベンゼン環を有する芳香族基あるいは炭素原子数2~30のアルケニル基等の炭素原子数1~30の炭化水素基を表わし、炭素原子数1~30のアルキル基および/または炭素原子数2~30のアルケニル基が好ましい。なお、 R^2 及び R^4 は炭素原子数1~30の炭化水素基であるが、炭化水素基の代わりに酸素原子である単量体を用いた場合には、架橋構造を生成してゲル化し易くなって重合反応が難しくなるので、好ましくない。

【0032】本発明で用いられる一般式(4)で表わされる単量体(a)は、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素原子数1~30の飽和脂肪族アルコール類、アリルアルコール、メタリルアルコール、クロチルアルコール、オレイルアルコール等の炭素原子数2~30の不飽和脂肪族アルコール類、シクロヘキサノール等の炭素原子数3~30の脂環族アルコール類、フェノール、フェニルメタノール(ベンジルアルコール)、メチルフェノール(クレゾール)、p-エチルフェノール、ジメチルフェノール(キシレノール)、p-tert-ブチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、フェニルフェノール、ナフトール等の炭素原子数6~30の芳香族アルコール類のいずれかに炭素数2~18のアルキレンオキシドを付加することによって得られるアルコキシ(ポリ)アルキレングリコール類と、アクリル酸とのエステル化合物である。

【0033】単量体(a)の具体例としては、メトキシ

(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、エトキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、1-プロポキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、2-プロポキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、1-ブトキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、2-ブトキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、2-メチル-1-プロポキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、2-メチル-2-プロポキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、シクロヘキソキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、1-オクトキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、2-エチル-1-ヘキサノキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、ノニルアルコキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、ラウリルアルコキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、セチルアルコキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、ステアリルアルコキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、フェノキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、フェニルメトキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、メチルフェノキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、p-エチルフェノキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、ジメチルフェノキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、p-tert-ブチルフェノキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、ノニルフェノキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、ドデシルフェノキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、フェニルフェノキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、ナフトキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート、エチレンオキシドを付加させたアリルアルコールとアクリル酸とのエステル化合物、エチレンオキシドを付加させたメタリルアルコールとアクリル酸とのエステル化合物、エチレンオキシドを付加させたクロチルアルコールとアクリル酸とのエステル化合物等の各種アルコキシ(ポリ)エチレングリコールモノアクリレート類；メトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、エトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、1-プロポキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、2-プロポキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、1-ブトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、2-ブトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、2-メチル-1-プロポキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、2-メチル-2-プロポキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、シクロヘキソキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、1-オクトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、2-エチル-1-ヘキサノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、ノニルアルコ

キシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、ラウリルアルコキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、セチルアルコキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、ステアリルアルコキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、フェノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、フェニルメトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、メチルフェノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、p-エチルフェノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、ジメチルフェノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、p-tert-ブチルフェノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、ノニルフェノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、ドデシルフェノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、フェニルフェノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、ナフトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート、プロピレンオキシドを付加させたアリルアルコールとアクリル酸とのエステル化物、プロピレンオキシドを付加させたメタリルアルコールとアクリル酸とのエステル化物、プロピレンオキシドを付加させたクロチルアルコールとアクリル酸とのエステル化物等の各種アルコキシ(ポリ)プロピレングリコールモノアクリレート類；メトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、エトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、1-プロポキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、2-プロポキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、1-ブトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、2-ブトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、2-メチル-1-プロポキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、2-メチル-2-プロポキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、シクロヘキソキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、1-オクトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、2-エチル-1-ヘキサノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、ノニルアルコキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、ラウリルアルコキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、セチルアルコキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、ステアリルアルコキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、フェノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、フェニルメトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、メチルフェノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、p-エチルフェノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、ジメチルフェノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、p-tert-ブチルフェノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、ノニルフェノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリ

レート、ドデシルフェノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、フェニルフェノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、ナフトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート、ブチレンオキシドを付加させたアリルアルコールとアクリル酸とのエステル化物、ブチレンオキシドを付加させたメタリルアルコールとアクリル酸とのエステル化物、ブチレンオキシドを付加させたクロチルアルコールとアクリル酸とのエステル化物等の各種アルコキシ(ポリ)ブチレングリコールモノアクリレート類；メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノアクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノアクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリスチレングリコールモノアクリレート、等の2種類以上のアルキレンオキシドを付加させたアルコールとアクリル酸とのエステル化物等の各種アルコキシポリアルキレングリコールモノアクリレート類；等が挙げられる。又、これらの単量体(a)は、2種類以上併用しても良い。

【0034】単量体(a)および構成単位(I)のオキシアルキレン基の平均付加モル数mは、1以上の正数であるが、この平均付加モル数の減少に従い親水性が低下し、他方、この平均付加モル数の増大に従い反応性が低下するため、1~500の正数が好ましく、2~500の正数がより好ましく、2~300の正数がさらに好ましく、10~300の正数がとりわけ好ましく、15~300の正数が最も好ましい。

【0035】単量体(a)および構成単位(I)のオキシアルキレン基R¹Oの炭素数としては、2~18の範囲内が適当であるが、2~8の範囲が好ましく、2~4の範囲がより好ましい。又、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の2種類以上のアルキレンオキシド付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。

【0036】単量体(a)として1種類のみを用いる場合には、親水性と疎水性のバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましく、さらに50モル%以上はオキシエチレン基であることが好ましい。本発明で用いられる一般式(5)で表わされる単量体(b)は、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素原子数1~30の飽和脂肪族アルコール類、アリルアルコール、メタリルアルコール、クロチルアルコール、オレイルアルコール等の炭素原子数2~30の不飽和脂肪族アルコール類、シクロヘキサノール等の炭素原子数3~30の脂環族アルコール類、フェノール、フェニルメタノール(ベンジルアルコー

ル)、メチルフェノール(クレゾール)、p-エチルフェノール、ジメチルフェノール(キシレノール)、p-tert-ブチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、フェニルフェノール、ナフトール等の炭素原子数6~30の芳香族アルコール類のいずれかに炭素数2~18のアルキレンオキシドを付加することによって得られるアルコキシ(ポリ)アルキレングリコール類と、メタクリル酸とのエステル化合物である。

【0037】単量体(b)の具体例としては、メトキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、エトキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、1-プロポキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、2-プロポキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、1-ブトキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、2-ブトキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、2-メチル-1-プロポキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、2-メチル-2-プロポキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、シクロヘキソキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、1-オクトキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、2-エチル-1-ヘキサノキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、ノニルアルコキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、ラウリルアルコキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、セチルアルコキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、ステアリルアルコキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、フェノキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、フェニルメトキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、メチルフェノキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、p-エチルフェノキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、ジメチルフェノキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、p-tert-ブチルフェノキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、ノニルフェノキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、ドデシルフェノキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、フェニルフェノキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、ナフトキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、エチレンオキシドを付加させたアリルアルコールとメタクリル酸とのエステル化合物、エチレンオキシドを付加させたメタリルアルコールとメタクリル酸とのエステル化合物、エチレンオキシドを付加させたクロチルアルコールとメタクリル酸とのエステル化合物等の各種アルコキシ(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート類;メトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、エトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、1-プロポキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、2-プロポキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、1-ブトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、2-ブトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、2-メチル-1-プロポキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、2-メチル-2-プロポキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、シクロヘキソキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、1-オクトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、2-エチル-1-ヘキサノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、ノニルアルコキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、ラウリルアルコキシ(ポ

リ)プロピレングリコールモノメタクリレート、1-ブトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、2-ブトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、2-メチル-1-プロポキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、2-メチル-2-プロポキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、シクロヘキソキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、1-オクトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、2-エチル-1-ヘキサノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、ノニルアルコキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、ラウリルアルコキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、セチルアルコキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、ステアリルアルコキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、フェノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、フェニルメトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、メチルフェノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、p-エチルフェノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、ジメチルフェノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、p-tert-ブチルフェノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、ノニルフェノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、ドデシルフェノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、フェニルフェノキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、ナフトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、プロピレンオキシドを付加させたアリルアルコールとメタクリル酸とのエステル化合物、プロピレンオキシドを付加させたメタリルアルコールとメタクリル酸とのエステル化合物、プロピレンオキシドを付加させたクロチルアルコールとメタクリル酸とのエステル化合物等の各種アルコキシ(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート類;メトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、エトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、1-プロポキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、2-プロポキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、1-ブトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、2-ブトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、2-メチル-1-プロポキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、2-メチル-2-プロポキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、シクロヘキソキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、1-オクトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、2-エチル-1-ヘキサノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、ノニルアルコキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、ラウリルアルコキシ(ポ

リ)ブチレングリコールモノメタクリレート、セチルアルコキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、ステアリルアルコキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、フェノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、フェニルメトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、メチルフェノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、p-エチルフェノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、ジメチルフェノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、p-tert-ブチルフェノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、ノニルフェノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、ドデシルフェノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、フェニルフェノキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、ナフトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート、ブチレンオキシドを付加させたアリルアルコールとメタクリル酸とのエステル化物、ブチレンオキシドを付加させたメタリルアルコールとメタクリル酸とのエステル化物、ブチレンオキシドを付加させたクロチルアルコールとメタクリル酸とのエステル化物等の各種アルコキシ(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート類;メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリスチレングリコールモノメタクリレート、等の2種類以上のアルキレンオキシドを付加させたアルコールとメタクリル酸とのエステル化物等の各種アルコキシポリアルキレングリコールモノメタクリレート類;等が挙げられる。又、これらの単量体(b)は、2種類以上併用しても良い。

【0038】単量体(b)および構成単位(II)のオキシアルキレン基の平均付加モル数nは、1以上の正数であるが、この平均付加モル数の減少に従い親水性が低下し、他方、この平均付加モル数の増大に従い反応性が低下するため、1~500の正数が好ましく、2~500の正数がより好ましく、2~300の正数がさらに好ましく、10~300の正数がとりわけ好ましく、15~300の正数が最も好ましい。

【0039】単量体(b)および構成単位(II)のオキシアルキレン基R³Oの炭素数としては、2~18の範囲内が適当であるが、2~8の範囲が好ましく、2~4の範囲がより好ましい。又、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の2種類以上のアルキレンオキシド付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。

【0040】単量体(b)として1種類のみを用いる場合には、親水性と疎水性のバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含

むことが好ましく、さらに50モル%以上はオキシエチレン基であることが好ましい。単量体(a)および構成単位(I)のオキシアルキレン基の平均付加モル数mと、単量体(b)および構成単位(II)のオキシアルキレン基の平均付加モル数nとの関係については、特に限定はない。したがって、これらのうちの一方が10~30モルの鎖長が短いオキシアルキレン鎖を有し、他方が100~300モルの鎖長が長いオキシアルキレン鎖を有する必要はなく、いずれもが、10~30モルの鎖長が短いオキシアルキレン鎖を有する場合、30~100モルの鎖長が中程度のオキシアルキレン鎖を有する場合、100~300モルの鎖長が長いオキシアルキレン鎖を有する場合等が好適であり、また、いずれもが、10~100モルの鎖長が中程度または短いオキシアルキレン鎖を有する場合、30~300モルの鎖長が中程度または長いオキシアルキレン鎖を有する場合等も好適である。

【0041】本発明で用いられる不飽和カルボン酸系単量体(c)は、カルボキシル基を有する不飽和単量体であり、下記の一般式(6)で表わされる単量体である。

【0042】

【化12】



【0043】(但し、式中R⁵、R⁶、R⁷は、それぞれ独立に水素原子、メチル基又は(CH₂)_p、COOX基を表わし、Xは水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表わし、pは0~2の整数を表わし、COOX基が2個存在する場合は、無水物を形成していても良い。)

本発明で用いられる不飽和カルボン酸系単量体(c)の具体例としては、アクリル酸系単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びこれらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられる。又、不飽和ジカルボン酸系単量体としては、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、又はこれらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が、さらにこれらの無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。中でもアクリル酸系単量体が好ましい。なお、これらの単量体(c)は、2種類以上併用しても良い。

【0044】さらに、原料調達、共重合性の点から、単量体成分(X)が、単量体(a)と、アクリル酸、この金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等の単量体(c)とを必須成分として含むことが好ましく、また、単量体成分(Y)が、単量体(b)と、メタクリル酸、この金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等の単量体(c)とを必須成分として含むことが好ましい。

【0045】重合体(C)や重合体(D)の原料となる

単量体成分(X)や単量体成分(Y)は、本発明の効果を損なわない範囲内で他の共重合可能な単量体(d)を共重合成分として含むものでもよい。単量体(d)の具体例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸類と炭素数1~30のアルコールとのハーフエステル、ジエステル；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素数1~30のアミンとのハーフアミド、ジアミド；前記アルコールやアミンに炭素数2~18のアルキレンオキシドを1~500モル付加させたアルキル(ポリ)アルキレングリコールと前記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル、ジエステル；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素数2~18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2~500のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル；(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの、アクリル酸、メタクリル酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物への炭素数2~18のアルキレンオキシドの1~500モル付加物；マレアミド酸と炭素数2~18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2~500のポリアルキレングリコールとのハーフアミド；トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの(ポリ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートなどの二官能(メタ)アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレートなどの(ポリ)アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、(メタ)アリルスルホネート、2-(メタ)アクリロキシエチルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4-(メタ)アクリロキシブチルスルホネート、(メタ)アクリルアミドメチルスルホン酸、(メタ)アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸などの不飽和スルホン酸類、並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-

-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、クロトン酸メチル、(メタ)アクリル酸グリシジルなどの(メタ)アクリル酸と炭素数1~30個のアルコールとのエステル；メチル(メタ)アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素数1~30個のアミンとのアミド類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレンなどのビニル芳香族類；1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレートなどのアルカンジオールモノ(メタ)アクリレート類；ブタジエン、イソブレン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロル-1,3-ブタジエンなどのジエン類；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドなどの不飽和アミド類；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルなどの不飽和シアン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの不飽和エステル類；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸メチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジンなどの不飽和アミン類；ジビニルベンゼンなどのジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレートなどのシアヌレート類；(メタ)アリルアルコール、グリシジル(メタ)アリルエーテルなどのアリル類；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の不飽和アミノ化合物類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、などのビニルエーテル或いはアリルエーテル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサン-ビス-(プロピルアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(ジプロピレンアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-(1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン-(1-プロピル-3-メタクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(1-プロピル-3-メタクリレート)などのシロキサン誘導体；などを挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0046】重合体(C)は、単量体(a)を必須とする単量体成分(X)を重合して得られ、単量体成分(X)はさらに単量体(c)を含むと好ましく、単量体(d)をさらに含むものでもよい。これらの単量体の比

率は、単量体(a)/単量体(c)/単量体(d)=1~99/1~99/0~70(重量%)の範囲が適当であるが、単量体(a)/単量体(c)/単量体(d)=5~99/1~60/0~50(重量%)の範囲が好ましく、単量体(a)/単量体(c)/単量体(d)=20~98/2~40/0~40(重量%)の範囲がより好ましく、単量体(a)/単量体(c)/単量体(d)=40~97/3~30/0~30(重量%)の範囲がさらに好ましく、単量体(a)/単量体(c)/単量体(d)=45~97/3~25/0~30(重量%)の範囲が最も好ましい(但し、単量体(a)、(c)及び(d)の合計は100重量%である。)

【0047】重合体(C)を得るには、重合開始剤を用いて前記単量体成分を重合させれば良い。重合は、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行なうことができる。溶媒中での重合は回分式でも連続式でも行なうことができ、その際使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；等が挙げられる。原料単量体及び得られる重合体(C)の溶解性並びにこの重合体(C)の使用時の便からは、水及び炭素原子数1~4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましい。その場合、炭素原子数1~4の低級アルコールの中でもメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が特に有効である。

【0048】水媒体中で重合を行なう時は、重合開始剤としてアンモニウム又はアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の重合開始剤が使用される。この際、亜硫酸水素ナトリウム、モール塩等の促進剤を併用することもできる。又、低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル化合物あるいはケトン化合物を溶媒とする重合には、ベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等の芳香族アゾ化合物等が重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコール混合溶剤を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤あるいは重合開始剤と促進剤との組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。重合温度は、用いる溶媒や重合開始剤により適宜定められるが、通常0~120℃の範囲内で行なわれる。

【0049】塊状重合は、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等の脂肪族アゾ化合物

物等を用い、50~200℃の温度範囲内で行なわれる。また、得られる重合体(C)の分子量調節のために、チオール系連鎖移動剤を併用することもできる。この際に用いられるチオール系連鎖移動剤は、一般式 $HS-R^{10}-Eg$ (ただし、式中 R^{10} は炭素原子数1~2のアルキル基を表わし、Eは-OH、-COOM、-COOR¹¹又はSO₃M基を表わし、Mは水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表わし、R¹¹は炭素原子数1~10のアルキル基を表わし、gは1~2の整数を表わす。)で表わされ、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0050】このようにして得られた重合体(C)や重合体(A)は、そのままでもセメント混和剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、さらにアルカリ性物質で中和して得られる重合体塩(CC)や重合体塩(AA)をセメント混和剤の主成分として用いても良い。このようなアルカリ性物質としては、一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭素塩等の無機物；アンモニア；有機アミン等が好ましいものとして挙げられる。

【0051】重合体(D)は、単量体(b)を必須とする単量体成分(Y)を重合して得られ、単量体成分(Y)はさらに単量体(c)を含むと好ましく、単量体(d)をさらに含むものでもよい。これらの単量体の比率は、単量体(b)/単量体(c)/単量体(d)=1~99/1~99/0~70(重量%)の範囲が適当であるが、単量体(b)/単量体(c)/単量体(d)=5~99/1~60/0~50(重量%)の範囲が好ましく、単量体(b)/単量体(c)/単量体(d)=20~98/2~40/0~40(重量%)の範囲がより好ましく、単量体(b)/単量体(c)/単量体(d)=40~97/3~30/0~30(重量%)の範囲がさらに好ましく、単量体(b)/単量体(c)/単量体(d)=45~97/3~25/0~30(重量%)の範囲が最も好ましい(但し、単量体(b)、(c)及び(d)の合計は100重量%である。)

【0052】重合体(D)及び重合体塩(DD)も、前述の重合体(C)及び重合体塩(CC)と同様の方法で調製される。本発明のセメント混和剤中の、重合体(塩)(A及び/又はAA)と重合体(塩)(B及び/又はBB)との重量比、重合体(塩)(C及び/又はCC)と重合体(塩)(D及び/又はDD)との重量比は、いずれも、1:99~99:1、好ましくは3:97~97:3、より好ましくは10:90~90:10、さらに好ましくは20:80~80:20である。

【0053】重合体(A)中の構成単位(III)の割合(重量%)と重合体(B)中の構成単位(III)の

割合(重量%)とを平均した値の範囲、重合体(C)を製造する際に用いられる単量体成分(X)中の単量体(c)の割合(重量%)と重合体(D)を製造する際に用いられる単量体成分(Y)中の単量体(c)の割合(重量%)とを平均した値の範囲は、いずれも、1~60重量%が好ましく、2~40重量%がより好ましく、3~30重量%がさらに好ましく、4~25重量%が最も好ましい。

【0054】本発明のセメント混和剤として用いられる重合体(A)、重合体(B)、重合体塩(AA)、重合体塩(BB)、重合体(C)、重合体(D)、重合体塩(CC)、重合体塩(DD)の重量平均分子量は、いずれも、500~500,000であり、特に5,000~300,000の範囲とすることが好ましい。重量平均分子量が500未満では、セメント混和剤の減水性能が低下するために好ましくない。一方、500,000を超える分子量では、セメント混和剤の減水性能、スランプロス防止能が低下するために好ましくない。

〔セメント組成物〕本発明にかかるセメント組成物は、セメント、上記セメント混和剤および水を必須成分として含む組成物であり、たとえば、セメントペースト、モルタル、コンクリートとして用いられる。

【0055】セメントとしては、ポルトランドセメント、ビーライト高含有セメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬セメントや、石膏などの水硬材料等を用いることができる。本発明のセメント組成物中のセメント混和剤の配合割合については、特に限定はないが、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント重量の0.01~4.0%、好ましくは0.02~2.0%、より好ましくは0.05~1.0%である。上記の量を練り混ぜの際に添加することにより、高減水率の達成、スランプロス防止性能の向上、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上などの各種の好ましい諸効果がもたらされる。上記配合割合が0.01%未満では性能的に不十分であり、逆に4.0%を超える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。

【0056】本発明のセメント組成物において、その1m³あたりのセメント使用量や、単位水量について限定はないが、単位水量100~185kg/m³、水/セメント重量比=0.10~0.7、好ましくは単位水量120~175kg/m³、水/セメント重量比=0.2~0.65が推奨される。セメント組成物にはさらに必要により砂、砂利等の骨材が配合される。

【0057】本発明のセメント組成物は、公知のセメント分散剤を含むものでもよい。このような公知のセメント分散剤としては、例えば、リグニンスルホン酸塩；ポリオール誘導体；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物；ポリスチレンスルホン酸塩；特開平1-113419の如くアミノ

アリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物、などのアミノスルホン酸系；特開平7-267705の如く(a)成分としてポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系化合物と(メタ)アクリル酸系化合物との共重合体及び/又はその塩、

(b)成分としてポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系化合物と無水マレイン酸との共重合体及び/又はその加水分解物及び/又はその塩、

(c)成分としてポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系化合物とポリアルキレングリコール系化合物のマレイン酸エステルとの共重合体及び/又はその塩からなるセメント用分散剤、特許公報第2508113号の如くA成分として(メタ)アクリル酸のポリアルキレングリコールエステルと(メタ)アクリル酸(塩)との共重合体、B成分として特定のポリエチレングリコールポリプロピレングリコール系化合物、C成分として特定の界面活性剤からなるコンクリート混和剤、特開昭62-216950の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレン(プロピレン)グリコールエステル或いはポリエチレン(プロピレン)グリコールモノ(メタ)アリルエーテル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)からなる共重合体、特開平1-226757の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレン(プロピレン)グリコールエステル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)からなる共重合体、特公平5-36377の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレン(プロピレン)グリコールエステル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)或いはp-(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)からなる共重合体、特開平4-149056の如くポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテルとマレイン酸(塩)との共重合体、特開平5-170501の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレングリコールエステル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)、アルカンジオールモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、分子中にアミド基を有する α 、 β -不飽和単量体からなる共重合体、特開平6-191918の如くポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸(塩)、(メタ)アリルスルホン酸(塩)或いはp-(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸(塩)からなる共重合体、特開平5-43288の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体、或いはその加水分解物またはその塩、特公昭58-38380の如くポリエチレングリコールモノアリルエーテル、マレイン酸、及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、或いはその塩またはそのエステル、特公昭59-1

8338の如くポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体、(メタ)アクリル酸系単量体、及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、特開昭62-119147の如くスルホン酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル及び必要によりこれと共重合可能な単量体からなる共重合体、或いはその塩、特開平6-271347の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と末端にアルケニル基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物、特開平6-298555の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物、特開昭62-68806の如く3-メチル-3-ブテン-1-オール等の特定の不飽和アルコールにエチレンオキシド等を付加したアルケニルエーテル系単量体、不飽和カルボン酸系単量体、及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、或いはその塩、などのポリカルボン酸(塩)；などを挙げることができ、これら公知のセメント分散剤の複数の併用も可能である。

【0058】本発明のセメント組成物が、これら公知のセメント分散剤を含む場合、その配合割合は、セメント分散剤の種類や、配合及び試験条件等により一義的に決められないが、本発明のセメント混和剤と公知のセメント分散剤との配合重量比は5～95：95～5、好ましくは10～90：90～10の範囲内である。更に、本発明のセメント組成物は、以下の(1)～(20)に例示する様な、他の公知のセメント添加剤(材)を含むものでもよい。

(1) 水溶性高分子物質：ポリアクリル酸(ナトリウム)、ポリメタクリル酸(ナトリウム)、ポリマレイン酸(ナトリウム)、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシエチレンあるいはポリオキシプロピレンのポリマー又はそれらのコポリマー；メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ等の非イオン性セルローズエーテル類；酵母グルカンやキサンタンガム、 β -1,3グルカン類(直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、バミロン、バキマン、スクレログルカン、ラミナラン等)等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

(2) 高分子エマルジョン：(メタ)アクリル酸アルキ

ル等の各種ビニル単量体の共重合体等。

(3) 遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アビオース、リボース、異性化糖などの単糖類や、二糖、三糖などのオリゴ糖、又はデキストリンなどのオリゴ糖、又はデキストランなどの多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

(4) 早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

(5) 鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

(6) 油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。

(7) 脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。

(8) 脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

(9) オキシアルキレン系消泡剤：(ポリ)オキシエチレン(ポリ)オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプタチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-エチルヘキシルエーテル、炭素数12～14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の(ポリ)オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の(ポリ)オキシアルキレン(アルキル)アリールエーテル類；2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコ

ールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の（ポリ）オキシアルキレンアルキル（アリール）エーテル硫酸エステル塩類；（ポリ）オキシエチレンステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

（10）アルコール系消泡剤：オクタデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

（11）アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

（12）リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクタデシルホスフェート等。

（13）金属石鹸系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

（14）シリコン系消泡剤：ジメチルシリコン油、シリコンペースト、シリコンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコン油等。

（15）AE剤：樹脂石鹸、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS（アルキルベンゼンスルホン酸）、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等。

（16）その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキ

レンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有しても良い、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

（17）防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

（18）防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

（19）ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。

（20）膨張材；エトリンガイト系、石炭系等。

【0059】その他の公知のセメント添加剤（材）としては、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末等を挙げることができ、セメント組成物は、これら公知のセメント添加剤（材）の複数を含有することも可能である。

【0060】本発明のセメント組成物に含まれるセメントおよび水以外の成分について、特に好適な実施形態としては次の1)～3)が挙げられる。

1) ①本発明のセメント混和剤、②リグニンスルホン酸塩の2成分を必須とする組み合わせ。なお、①本発明のセメント混和剤と②リグニンスルホン酸塩の配合重量比としては5～95：95～5の範囲が好ましく、10～90：90～10の範囲がより好ましい。

【0061】2) ①本発明のセメント混和剤、②オキシアルキレン系消泡剤の2成分を必須とする組み合わせ。なお、②のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、①の本発明のセメント混和剤に対して0.01～10重量%の範囲が好ましい。

3) ①本発明のセメント混和剤、②特開昭62-68806の如く3-メチル-3-ブテン-1-オール等の特定の不飽和アルコールにエチレンオキシド等を付加したアルケニルエーテル系単量体、不飽和カルボン酸系単量体、及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、③オキシアルキレン系消泡剤の3成分を必須とする組み合わせ。なお、③のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、①の本発明のセメント混和剤と②の共重合体の合計量に対して0.01～10重量%の範囲が好ましい。

【0062】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明する。なお、例中特にことわりのない限り、「%」は「重量%」を、「部」は「重量部」を表わすものとし、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマト

グラフィー（GPC）法によるポリエチレングリコール換算の重量平均分子量を表わすものとする。

製造例1

セメント混和剤（1）の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水150部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数25個）180部、アクリル酸20部、水50部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸1.9部を混合したモノマー水溶液並びに5.2%過硫酸アンモニウム水溶液35部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに5.2%過硫酸アンモニウム水溶液9部を1時間で滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量23000の共重合体水溶液からなる重合体（A）および重合体（C）に相当するセメント混和剤（1）を得た。

製造例2

セメント混和剤（2）の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水150部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数23個）180部、メタクリル酸20部、水50部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸1.8部を混合したモノマー水溶液並びに5.2%過硫酸アンモニウム水溶液35部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに5.2%過硫酸アンモニウム水溶液9部を1時間で滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量22000の共重合体水溶液からなる重合体（B）および重合体（D）に相当するセメント混和剤（2）を得た。

製造例3

セメント混和剤（3）の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水150部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数23個）180部、アクリル酸20部、水50部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸1.5部を混合したモノマー水溶液並びに5.2%過硫酸アンモニウム水溶液35部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに5.2%過硫酸アンモニウム水溶液9部を1時間で滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量22500の共重合体水溶液からなる重合体（B）および重合体（D）に相当するセメント混和剤（3）を得た。

製造例4

セメント混和剤（4）の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水278部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、ブトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数130個）96部、メタクリル酸4部、水100部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸0.9部を混合したモノマー水溶液並びに5.2%過硫酸アンモニウム水溶液18部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに5.2%過硫酸アンモニウム水溶液4部を1時間で滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、30%水酸化ナトリウム水溶液中で中和して、重量平均分子量52800の共重合体水溶液からなる重合体塩（BB）および重合体塩（DD）に相当するセメント混和剤（4）を得た。

製造例5

セメント混和剤（5）の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水278部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、ブトキシポリエチレングリコールモノアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数130個）95部、アクリル酸6部、水100部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸1.0部を混合したモノマー水溶液並びに5.2%過硫酸アンモニウム水溶液18部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに5.2%過硫酸アンモニウム水溶液4部を1時間で滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、30%水酸化ナトリウム水溶液中で中和して、重量平均分子量51000の共重合体水溶液からなる重合体塩（AA）および重合体塩（CC）に相当するセメント混和剤（5）を得た。

製造例6

セメント混和剤（6）の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水278部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、フェノキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数130個）96部、メタクリル酸4部、水100部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸0.9部を混合したモノマー水溶液並びに5.2%過硫酸アンモニウム水溶液18部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに5.2%過硫酸アンモニウム水溶液4部を1時間で滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、30%水酸化ナトリウム水溶液中で中和して、重量平均分子量51500の共重合体水溶液からなる重合体塩（BB）および重合体塩

(DD)に相当するセメント混和剤(6)を得た。

製造例7

セメント混和剤(7)の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水278部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、フェノキシポリエチレングリコールモノアクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数130個)95部、アクリル酸6部、水100部、及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸1.0部を混合したモノマー水溶液並びに5.2%過硫酸アンモニウム水溶液18部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに5.2%過硫酸アンモニウム水溶液4部を1時間で滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、30%水酸化ナトリウム水溶液で中和して、重量平均分子量50000の共重合体水溶液からなる重合体塩(AA)および重合体塩(CC)に相当するセメント混和剤(7)を得た。

〔モルタル試験〕以上の製造例で得られた共重合体を組み合わせた実施例1~7のセメント混和剤と、比較となる比較例1~7のセメント混和剤をそれぞれ添加したモルタル(セメント組成物)を調整し、フロー値を測定した。

【0063】試験に使用した材料及びモルタル配合は、

秩父小野田普通ポルトランドセメント600g、豊浦標準砂600g、本発明のあるいは比較セメント混和剤を含む水200gである。各セメント混和剤の添加量(セメントに対する固形分の重量%)は表1及び表2に示す。

(1) 常温(25℃)でのモルタル試験

モルタルはホバート型モルタルミキサー(N-50型、ホバート社製)により3分間、機械練りて調製し、直径55mm、高さ55mmの中空円筒にモルタルを詰め、つぎに、円筒を垂直に持ち上げた後、テーブルに広げたモルタルの直径を2方向について測定し、この平均をフロー値とした。以後、モルタルの全量を密閉容器内で所定時間静置後、上と同様の操作を繰り返し、フロー値の経時変化を測定した。結果を表1及び表2に示す。

(2) 低温(5℃)でのモルタル試験

試験に使用する材料、モルタルミキサー、測定器具類を5℃雰囲気下で冷却し、常温の場合と同じ手順でモルタルを調製し、フロー値を測定した。尚、各セメント混和剤の添加量は、常温でのフロー値とほぼ同じ値が得られる様に調整した。結果を表1及び表2に示す。

【0064】

【表1】

種類	セメント混和剤の名称	重合体の種類	添加量 (wt%)	常温(25℃)				低温(5℃)		
				フロー値(mm)				添加量 (wt%)	フロー値 (mm)	添加量比 (5℃/25℃)
				5分後	30分後	60分後	90分後			
実施例1	セメント混和剤(1)	(A),(C)	0.15	109	124	113	108	0.21	110	1.40
	セメント混和剤(2)		0.15					0.21		
実施例2	セメント混和剤(1)	(A),(C)	0.11	103	115	111	106	0.18	102	1.64
	セメント混和剤(2)		0.22					0.36		
実施例3	セメント混和剤(1)	(A),(C)	0.18	116	130	117	100	0.22	107	1.22
	セメント混和剤(2)		0.09					0.11		
実施例4	セメント混和剤(1)	(A),(C)	0.18	112	138	129	115	0.21	120	1.17
	セメント混和剤(4)		0.18					0.21		
実施例5	セメント混和剤(5)	(AA),(CC)	0.18	107	128	113	107	0.21	105	1.17
	セメント混和剤(4)		0.18					0.21		
実施例6	セメント混和剤(7)	(AA),(CC)	0.18	101	119	110	100	0.21	100	1.17
	セメント混和剤(6)		0.18					0.21		
実施例7	セメント混和剤(7)	(AA),(CC)	0.18	105	123	111	103	0.21	101	1.17
	セメント混和剤(4)		0.18					0.21		

(注) 添加量比=5℃での添加量/25℃での添加量(2種類のセメント混和剤を併用した場合は、添加量の合計で算出した)

【0065】

【表2】

種類	セメント混和剤の名称	重合体の種類	常温 (25℃)					低温 (5℃)			
			添加量 (wt%)	フロー値 (mm)				添加量 (wt%)	フロー値 (mm)	添加量比 (5℃/ 25℃)	
				5分後	30分後	60分後	90分後				
比較例1	セメント混和剤 (2)	重合体	(B), (D)	0.15	106	152	159	160	0.45	103	3.00
	セメント混和剤 (3)		(B), (D)	0.15					0.45		
比較例2	セメント混和剤 (1)	重合体	(A), (C)	0.20	113	118	89	62	0.24	111	1.20
比較例3	セメント混和剤 (2)		(B), (D)	0.40	108	132	139	144	3.20	90	8.00
比較例4	セメント混和剤 (4)	重合体	(BB), (DD)	1.20	112	160	170	160	2.64	105	2.20
比較例5	セメント混和剤 (5)		(AA), (CC)	0.30	111	127	99	70	0.33	112	1.10
比較例6	セメント混和剤 (6)	重合体	(BB), (DD)	1.40	106	165	170	165	3.20	100	2.29
比較例7	セメント混和剤 (7)		(AA), (CC)	0.30	104	123	98	68	0.36	118	1.20

(注) 添加量比=5℃での添加量/25℃での添加量(2種類のセメント混和剤を併用した場合は、添加量の合計で算出した)

【0066】表1及び表2から、比較となる混和剤を添加したモルタルは、常温でのスランプロスが著しいか、低温での必要添加量の増加割合が大きいか、常温及び低温での必要添加量が著しく多いかのいずれかであるのに対し、本発明のセメント混和剤を添加したモルタルは、常温では90分後でもフロー値の低下が顕著に抑えられており、スランプロスの低減に優れた効果を示し、かつ低温では必要添加量の増加割合が少ないことが分かる。
【0067】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のセメント混和剤は、高温時のスランプロスが少なく、かつ低温時にも十分な分散性能を発揮して添加量増加が少ないという減水性能の温度依存性が小さく、優れた分散性能を有し、高流動コンクリート等の高い流動性を要求されるモルタルやコンクリートに有効である。

【0068】本発明のセメント組成物は、上記セメント混和剤を含むため、高いフロー値を示し、優れた流動性を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 丹羽 宏和
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内